

1/9/3

QIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

011982992

WPI Acc No: 1998-399902/199835

XRAN Acc No: C98-121214

XRPX Acc No: N98-311171

Rubber composition consisting of a polyacrylonitrile-polybutadiene rubber and - a double bond containing rubber is useful for the production of tyres with a low rolling resistance and good anti-skid properties.

Patent Assignee: BAYER AG (FARB)

Inventor: EISELE U; JESKE W; OBRECHT W; SCHOLL T; WENDLING P

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19701487	A1	19980723	DE 1001487	A	19970117	199835 B

Priority Applications (No Type Date): DE 1001487 A 19970117

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 19701487	A1	G	6 C08L-009/02	

Abstract (Basic): DE 19701487 A

A rubber composition(I) comprises:(A) 1-100 pts. wt. of an acrylonitrile-butadiene rubber gel and (B) 100 pts. wt. of a double bond containing rubber and optionally fillers and processing aids.

USE - The rubber composition (I) is useful for the production of rubber vulcanisates and moulded articles, preferably the rolling surfaces of tyres (claimed). The rubber composition is useful for cable insulation, tubing, conveyor belts, rollers, shoe soles, 'o' rings and drive belts.

ADVANTAGE - Tyres produced from the rubber composition (I) have a low rolling resistance and good anti-skid properties.

Dwg.0/0

Title Terms: RUBBER; COMPOSITION; CONSIST; POLYACRYLONITRILE; POLYBUTADIENE ; RUBBER; DOUBLE; BOND; CONTAIN; RUBBER; USEFUL; PRODUCE; TYRE; LOW; ROLL ; RESISTANCE; ANTI; SKID; PROPERTIES

Derwent Class: A12; A95; Q11

International Patent Class (Main): C08L-009/02

International Patent Class (Additional): B60C-001/00; C08J-003/24;

C08L-007/00

File Segment: CPI; EngPI



(22) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 197 01 487 A 1**

(5) Int. Cl. 6:
C 08 L 9/02
C 08 L 7/00
C 08 J 3/24
B 60 C 1/00
// (C08L 9/02,7:00)
(C08L 9/04,7:02)

(17) Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

(17) Erfinder:
Obrecht, Werner, Dipl.-Chem. Dr., 47447 Moers, DE;
Scholl, Thomas, Dipl.-Chem. Dr., 51469 Bergisch Gladbach, DE; Eisele, Ulrich, Dipl.-Phys. Dr., 51375 Leverkusen, DE; Jeske, Winfried, 51399 Burscheid, DE; Wending, Peter, 51375 Leverkusen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(5) NBR-Kautschuk enthaltende Kautschukmischungen
(5) Kautschukmischungen aus mindestens einem Acrylnitril/Butadien-Kautschukgel und mindestens einem doppelbindungshaltigen Kautschuk sowie gegebenenfalls weiteren Füllstoffen und Kautschukhilfsmitteln eignen sich insbesondere zur Herstellung von Vulkanisaten mit ungewöhnlich hoher Dämpfung bei Temperaturen von -20 bis +30°C sowie ungewöhnlich niedriger Dämpfung bei Temperaturen von 40 bis 80°C. Die Vulkanisate können z. B. zur Herstellung naßrutschfester und rollwiderstandsfreier Kfz-Reifen eingesetzt werden.

DE 197 01 487 A 1

DE 197 01 487 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Mischungen aus C=C-Doppelbindungen enthaltenden Kautschuken und Acrylnitril/Butadien-Kautschukgelen (NBR-Gelen) sowie daraus hergestellte Vulkanisate. Die Vulkanisate zeigen eine ungewöhnlich hohe Dämpfung bei Temperaturen von -20 bis +30°C sowie eine ungewöhnlich niedrige Dämpfung bei Temperaturen von 40 bis 80°C und eignen sich daher besonders gut für die Herstellung naßrutschfester und rollwiderstandssamer Kfz-Reifenlaufflächen.

Zur Reduktion des Rollwiderstands von Reifen sind in der Literatur eine Vielzahl von Maßnahmen beschrieben worden, u. a. auch die Verwendung von Polychloroprenelen (EP-A 420 526) und Polybutadiengelen (DE-A 4 220 563) in Reifenlaufflächen aus C=C-Doppelbindungen enthaltenen Kautschuken. Nachteile bei der Verwendung von Polychloropren-Gel ergeben sich aus dem hohen Kautschukpreis, der hohen Dichte des Polychloroprens und den beim Recyclingprozeß von Altreifen zu erwartenden ökologischen Nachteile wegen der chlorhaltigen Komponente. Polyhuraufsteigelen gemäß DE-A 4 220 563 zeigen diese Nachteile nicht, jedoch wird hier die dynamische Dämpfung sowohl bei tiefen Temperaturen (-20 bis +20°C) als auch bei höheren Temperaturen (40-80°C) gesenkt, was in der Praxis neben Rollwiderstandsvorteilen zu Nachteilen im Naßrutschverhalten der Reifen führt. Schwefelvernetzte Kautschukgelen gemäß GB-PS 1 078 400 zeigen keine verstärkende Wirkung und sind daher für die vorliegende Anwendung ungeeignet.

Es wurde jetzt überraschend gefunden, daß mit speziellen NBR-Gelen gefüllte C=C-doppelbindungshaltige Kautschukvulkanisate eine hohe dynamische Dämpfung bei niedriger Temperatur und eine geringe dynamische Dämpfung bei höherer Temperatur besitzen, so daß sich sowohl Vorteile im Rollwiderstand als auch im Naßrutschverhalten ergeben.

Besonders gute Eigenschaften ergeben sich durch die Verwendung von NBR-Gelen in Kautschukmischungen, die Butadienkautschuk enthalten.

Gegenstand der Erfindung sind daher Mischungen aus mindestens einem Acrylnitril/Butadien-Kautschukgel (A) und mindestens einem doppelbindungshaltigen Kautschuk (B), wobei der Anteil an Acrylnitril/Butadien-Kautschukgel 1 bis 100 Gew.-Teile, vorzugsweise 5 bis 75 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile C=C-doppelbindungshaltigen Kautschuk beträgt, sowie gegebenenfalls weiteren Füllstoffen und Kautschukhilfsmitteln.

Unter Acrylnitril/Butadien-Kautschukgelen (A) werden Mikrogels verstanden, hergestellt durch Vernetzung von NBR - Acrylnitril/Butadien-Copolymerisaten mit Gehalten an empolymerisiertem Acrylnitril von 1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, und/oder XNBR - Acrylnitril/Butadien-Copolymerisaten und Propolymersaten mit weiteren polaren ungesättigten Monomeren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid, Methacrylamid, N-Methoxymethyl-methacrylsäureamid, N-Acetoxy-methacrylsäureamid, Dimethylacrylamid, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat und/oder Styrol mit Gehalten an empolymerisiertem Acrylnitril vom 1 bis 75 Gew.-% und Gehalten an dritten cincpolymerisierten Monomeren von 1 bis 20 Gew.-%.

Die Acrylnitril/Butadien-Kautschukgelen besitzen Teilchendurchmesser von 5 bis 1000 nm, bevorzugt 20-400 nm, (DVN-Wert nach DIN 53 206) und Quellungsindizes (Q_1) in Toluol von 1 bis 15, vorzugsweise 1 bis 10. Der Quellungsindex wird aus dem Gewicht der lösungsmittelhaltigen Gels (nach Zentrifugation mit 20 000 Upm) und dem Gewicht des trockenen Gels berechnet:

$Q_1 = \text{Nagewicht des Gels/Trockengewicht des Gels}$.

Zur Ermittlung des Quellungsindex läßt man z. B. 250 mg NBR-Gel in 25 ml Toluol 24 Stunden unter Schütteln quellen. Das Gel wird abzentrifugiert und gewogen, und anschließend bei 70°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und nochmals gewogen.

Die Herstellung der Acrylnitril/Butadien-Kautschuk-Ausgangsprodukte erfolgt bevorzugt durch Einschlusopolymerisation. Siehe hierzu z. B. I. Franta, Elastomers and Rubber Compounding Materials, Elsevier, Amsterdam 1989, Seite 155-168.

Die Vernetzung der Kautschukausgangsprodukte zu Acrylnitril/Butadien-Kautschukgelen erfolgt im Latexzustand und kann einerseits während der Polymerisation durch Fortführung der Polymerisation bis zu hohen Umsätzen oder im Monomerzulaufverfahren durch Polymerisation bei hohen internen Umsätzen erfolgen oder im Anschluß an die Polymerisation durch Nachvernetzung oder auch durch die Kombination beider Prozesse durchgeführt werden. Auch die Herstellung durch Polymerisation in Abwesenheit von Reglem ist möglich.

Die Vernetzung des Acrylnitril/Butadien-Kautschuks kann durch Copolymerisation mit vernetzend wirkenden multifunktionalen Verbindungen erreicht werden. Bevorzugte multifunktionale Comonomere sind Verbindungen mit mindestens zwei, vorzugsweise 2 bis 4, copolymerisierbaren C=C-Doppelbindungen, wie Diisopropenylbenzol, Divinylbenzol, Divinylethen, Divinylsulfon, Diallylphthalat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, 1,2-Polybutadien, NN-n-Pnnylenmaleimid und/oder Triallyltrimellitat. Darüber hinaus kommen in Betracht: die Acrylate und Methacrylate von mehrwertigen, vorzugsweise 2- bis 4-wertigen, C_2 - bis C_{10} -Alkoholen, wie Ethylenglykol, Propandiol-1,2, Butandiol, Polyythenglykol mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 8 Oxyethylenenheiten, Nonpentylglykol, Bisphenol-A, Hexandiol, Polyythenglykol mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 8 Oxyethylenenheiten, Fumarinsäure und/oder Itaconsäure.

Die Vernetzung der Acrylnitril/Butadien-Kautschuke zu NBR-Kautschukgelen kann auch in Latexform durch Nachvernetzung mit vernetzend wirkenden Chemikalien erfolgen. Geeignete vernetzend wirkende Chemikalien sind beispielsweise organische Peroxide, z. B. Dimethylperoxid, t-Butylcumylperoxid, Bis-(t-butyl-peroxy-isopropyl)-benzol, Di-t-butylperoxid, 2,5-Dimethylhexan-2,5-dihydroperoxid, 2,5-Dimethylhexin-3,2,5-dihydroperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis-(2,4-dichlorbenzoyl)-peroxid, t-Butylperbenzoat sowie organische Azoverbindungen, wie Azo-bis-isobutyronoxid, Azo-bis-cyclohexantrinil und Azo-bis-valerodinitril, sowie Di- und Polymercaptoverbindungen, wie Dimercaptoettril, Azo-bis-cyclohexantrinil und Mercapto-terminierte Polysulfidkautschuke, wie Mercaptoetran, 1,6-Dimercaptohexan, 1,3,5-Trimercaptohexan, und Mercapto-terminierte Polysulfidkautschuke, wie Mercaptohexan, Fumarsäure und/oder Itaconsäure.

Die Vernetzung ist naturgemäß von der Reaktivität des Vernetzers abhängig und kann bei Temperaturen von Raumtemperatur bis

ca. 170°C, gegebenenfalls unter erhöhtem Druck durchgeführt werden. Siehe hierzu Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 14/2 Seite 848. Besonders bevorzugte Vernetzungsmittel sind Peroxide.

Vor, während oder nach der Nachvernetzung in Latextform kann gegebenenfalls auch eine Teilchenvergrößerung durch Agglomeration durchgeführt werden.

Auch Acrylnitril/Butadien-Kautschuk, die in organischen Lösungsmitteln hergestellt wurden, können als Ausgangsprodukte zur Herstellung der Acrylnitril/Butadien-Kautschuk gel dienen. In diesem Fall empfiehlt es sich, die Lösung des Kautschuks gegebenenfalls unter Zuhilfenahme eines Einulgators in Wasser zu emulgieren und die so erhaltene Emulsion vor oder nach der Entformung des organischen Lösungsmittels mit geeigneten Vernetzern nachträglich zu vernetzen. Als Vernetzer eignen sich die zuvor genannten Vernetzer.

Bevorzugte Kautschuke (B) besitzen Doppelbindungen entsprechend Iodzahlen von mindestens 2, vorzugsweise 5 bis 470. Die Bestimmung der Iodzahlen erfolgt im allgemeinen durch Addition von Iodchlorid in Essigsäure nach Wiss. DIN 53 241, Teil 1. Die Iodzahl definiert die Iodmenge in Gramm, die von 100 g Substanz chemisch gebunden wird.

Die Kautschuke (B) besitzen in der Regel Mooney-Viskositäten ML 1+4/100°C (DIN 53 523) von 10 bis 150, vorzugsweise 20 bis 120.

Bevorzugte Kautschuke (B) sind neben Naturkautschuk auch Synthesekautschuk. Bevorzugte Synthesekautschuk sind beispielsweise bei I. Pranta, Elastomers and Rubber Compounding Materials, Elsevier, New York 1989 oder auch in Ullmann's Encyclopedia of Industrial, Vol. A 23, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1993, beschrieben. Sie umfassen

u. a.

BR - Polybutadien

10

ABR - Butadien/Acrylsäure-C₁₄-alkylester-Copolymeren

IR - Polysopren

15

SBR - Styrol/Butadien-Copolymerisate mit Styrolgehalten von 1 bis 60, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-%
XSBR - Styrol/Butadien-Copolymerisate und Propipolymerisate mit Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, Hydroxyethylacrylat und/oder Hydroxyethylmethacrylat mit Styrolgehalten von 2 bis 50 Gew.-% und Gehalten an einpolymerisierten polaren Monomeren von 1 bis 30 Gew.-%,

25

HR - Isobutylensopren-Copolymerate

NBR - Butadien/Acrylnitril-Copolymer mit Acrylnitrilgehalten von 5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-%

HNBR - teildihydrater NBR-Kautschuk, in dem es zu 98,5% der Doppelbindungen hydriert sind

30

EPDM - Ethylen/Propylen/Dien-Copolymerisate

sowie Mischungen dieser Kautschuke.

Für die Herstellung von z. B. Kfz-Reifen sind insbesondere Naturkautschuk, Emulsions-SBR- sowie Lösungs-SBR-Kautschuk mit einer Glastemperatur oberhalb von -50°C, die gegebenenfalls mit Silylthern oder anderen funktionellen Gruppen modifiziert sein können, wie z. B. in der EP-A 447 066 beschrieben, Polybutadienkautschuk mit hohem cis-1,4-Gehalt (> 90%), der mit Katalysatoren auf Basis Ni, Co, Ti oder Nd hergestellt wird, sowie Polybutadienkautschuk mit einem Vinylgehalt von 0 bis 75% und deren Mischungen von Interesse.

35

Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen aus dem Acrylnitril/Butadien-Kautschuk gel (A) und den doppelbindungsstabilisierten Kautschuken (B) können zusätzlich weitere Füllstoffe enthalten.

Besonders geeignete Füllstoffe zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen und Vulkanisate sind

40

- Ruß: Die hierbei zu verwendenden Ruße sind nach dem Flammruß-, Furnace- oder Gasruß-Verfahren hergestellt und besitzen BET-Oberfläche von 20 bis 200 m²/g, wie z. B. SAF-, ISAF-, HAF-, FEF- oder GPF-Ruß,

45

- hochdisperse Kieselssäuren, hergestellt z. B. durch Fällung von Lösungen von Silikaten oder Flammenhydrolyse von Siliciumhalogeniden mit spezifischen Oberflächen von 5 bis 1000, vorzugsweise 20 bis 400 m²/g (BET-Oberfläche von Siliciumhalogeniden mit Primärteilchengrößen von 5 bis 400 nm. Die Kieselssäuren können gegebenenfalls auch als Mischoxide mit anderen Metalloxiden, wie Al-, Mg-, Ca-, Ba-, Zn- und Tioxiden, vorliegen,

- synthetische Silikate, wie Aluminiumsilikat, Erdalkalisisikate, wie Magnesiumsilikat oder Calciumsilikat, mit BET-Oberflächen von 20 bis 400 m²/g und Primärteilchendurchmessern von 10 bis 400 nm,

- natürliche Silikate, wie Kaolinit und andere natürlich vorkommende Kieselssäuren.

50

- Metalloxide, wie Zirkoxid, Calciumoxid, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid,

- Metallcarbonate, wie Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Zinkcarbonat,

- Metallsulfate, wie Calciumsulfat, Bariumsulfat,

- Metallhydroxide, wie Aluminiumhydroxid und Magnesiumhydroxid,

- Glasfasern und Glasfaserprodukte (Matten, Stränge) oder Mikroglaslaskugeln,

- Kautschukgele auf Basis Polychloropren und/oder Polybutadien und/oder Styrol/Butadien-Copolymeren mit Teilchengrößen von 5 bis 1000 nm.

55

Die genannten Füllstoffe können alleine oder im Gemisch eingesetzt werden. In einer besonders bevorzugten Ausführung des Verfahrens werden 10 bis 100 Gew.-Teile Acrylnitril/Butadien-Kautschuk gel (A), gegebenenfalls zusammen mit 0,1 bis 100 Gew.-Teilen Ruß und/oder 0,1 bis 100 Gew.-Teilen heller Füllstoffe, jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile Kautschuk (B), zur Herstellung der Mischungen eingesetzt.

60

Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können weitere Kautschukhilfsmittel enthalten, wie Vernetzer, Reaktionsbeschleuniger, Alterungsschutzmittel, Wärmestabilisatoren, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Weichmacher, Tackifier, Treibmittel, Farbstoffe, Pigmente, Wachse, Streckmittel, organische Säuren, Verzögerer, Metalloxide sowie Füllstoffaktivatoren, wie Triethanolamin, Polyethylenglykol, Hexantriol, Bis-(triethoxysilylpropyl)-tetrasulfid, die der Gummindustrie bekannt sind.

65

Die Kautschukhilfsmittel werden in üblichen Mengen, die sich unter anderem nach dem Verwendungszweck richten, eingesetzt. Übliche Mengen sind z. B. Mengen von 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Kautschuk (B).

DE 197 01 487 A 1

Als übliche Vernetzer können Schwefel, Schwefelspender oder Peroxide eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können darüber hinaus Vulkanisationsbeschleuniger enthalten. Beispiele für geeignete Vulkanisationsbeschleuniger sind Mercaptobenzthiazole, -sulfenamide, Guanidine, Thiurame, Dithiocarbamate, Thioharnstoffe und Thiocarbonate. Die Vulkanisationsbeschleuniger und Schwefel oder Peroxide werden in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Kautschuk (B) eingesetzt.

Die Vulkanisation der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen kann bei Temperaturen von 100 bis 200°C, bevorzugt 130 bis 180°C, gegebenenfalls unter Druck von 10 bis 200 bar erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen aus Acrylnitril/Butadien-Kautschukgel (A) und den C=C-doppelbindungsgetragenen Kautschuken (B) können auf verschiedenste Weise hergestellt werden. Zum einen ist selbstverständlich möglich, die festen Einzelkomponenten zu mischen. Dafür geeignete Aggregate sind beispielsweise Walzen, Innenmixer oder Mischextruder. Aber auch das Mischen durch Vereinigen der Latices der Acrylnitril/Butadien-Kautschukgel mit den Latices der unvernetzten Kautschuke ist möglich. Die Isolierung der so hergestellten erfindungsgemäßen Mischungen kann, wie üblich, durch Eindampfen, Ausfällen oder Gefrierkoagulation (vgl. US-PS 2 187 146) erfolgen. Durch Einnischen von Füllstoffen in die Latexmischungen und anschließende Aufarbeitung können die erfindungsgemäßen Mischungen direkt als Kautschuk-/Füllstoff-Formulierung erhalten werden.

Die weitere Abreinigung der Kautschukmischungen aus den Acrylnitril/Butadien-Kautschukgel (A) und den doppelbindungsgetragenen Kautschuk (B) mit zusätzlichen Füllstoffen sowie gegebenenfalls Kautschukhilfsmitteln kann in üblichen Mischaggregaten, wie Walzen, Innenmixern und Mischextrudern, durchgeführt werden. Bevorzugte Mischtemperatur liegen bei 50 bis 180°C.

Die erfindungsgemäßen Kautschukvulkaniate eignen sich zur Herstellung von Formkörpern, z. B. für die Herstellung von Kabelmanteln, Schläuchen, Treibriemen, Förderbändern, Walzenbelägen, Reifen, insbesondere Reifennaufßen, Schuhsohlen, Dichtungsringen und Dämpfungsselementen.

25 Beispiele

Beispiel 1

(a) Herstellung des Kautschukgels

30 10 000 g einer unvernetzten Copolymerlatex aus 28 Gew.-% Acrylnitril und 72 Gew.-% Butadien mit einem Feststoffgehalt von 26,24 Gew.-%, entsprechend 2,624 kg Festkautschuk, wurden in einem Autoklaven vorgelegt. Bei 60°C gab man 52,48 g Dicumylperoxid hinzu und rührte unter Stickstoffatmosphäre erst zwei Stunden bei 60°C und dann 45 Minuten bei 150°C. Nach dem Abkühlen wurde durch ein Filtertuch (Porengröße 0,2 mm) filtriert. Der erhaltene Latex des vernetzten NBR-Kautschuks hatte einen Feststoffgehalt von 26,2 Gew.-% und eine mittlere Teilchengröße von 120 nm (DVN). Der Quellungsindex betrug 7.

(b) Mischung des vernetzten NBR-Kautschuks mit unvernetztem Naturkautschuk

40 5,725 kg (1500 g Feststoff) des so behandelten Kautschuklatex wurden anschließend in eine Mischung aus 5 kg Naturkautschuklatex mit einem Feststoffgehalt von 30 Gew.-% (1500 g Feststoff), 300 g einer 5%igen wässrigen Harzseifenlösung (Dresinate 731, Hersteller Hercules) und 150 g einer 10%igen wässrigen Dispersion des Alterungsschutzmittels Vulkanox 4020 (Hersteller Bayer AG) eingerührt.

Die so erhaltene Latexmischung enthielt vernetzten Kautschuk und Naturkautschuk im Gewichtsverhältnis 1 : 1.

45 (c) Koagulation des Latex

Zur Fällung von 3 kg Kautschukmischung wurden 8,78 kg der im Verfahrensschritt (b) gewonnenen Latexmischung bei 65°C in eine Zugabe von 225 g NaCl, 40 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$, 4,5 g Gelatine in 30 l Wasser eingerührt, wobei der pH-Wert durch Zugabe von 10%iger H_2SO_4 auf 4 gehalten wurde. Das Produkt wurde gründlich mit Wasser gewaschen und 2 Tage bei 70°C im Vakuum getrocknet.

Man erhält ein Masterbatch bestehend aus 50 Gew.-% vernetzten NBR-Kautschukteilchen und 50 Gew.-% Naturkautschuk.

Beispiel 2

(a) Herstellung des Kautschukgels

55 31 847 g eines unvernetzten Copolymerlatex aus 10 Gew.-% Acrylnitril, 30 Gew.-% Styrol und 60 Gew.-% Butadien mit einem Feststoffgehalt von 23,55 Gew.-%, entsprechend 7,5 kg Festkautschuk, wurden in einem Autoklaven vorgelegt. Bei 60°C gab man 225 g Dicumylperoxid hinzu und rührte zwei Stunden bei 60°C unter Stickstoffatmosphäre. Anschließend wurde 45 Minuten bei 150°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde durch ein Filtertuch (Porengröße 0,2 mm) filtriert. Der Feststoffgehalt betrug 23,6%, die mittlere Teilchengröße 44 nm (DVN) und der Quellungsindex der Kautschukteilchen 6.

65 (b) Mischung des vernetzten NBR-Gels und Naturkautschuk in Latexform und

(c) Koagulation des Latex erfolgten nach dem in Beispiel 1(h) und (c) angewandten Verfahren.

Man erhält ein Masterbatch bestehend aus 50 Gew.-% vermischten NBR-Kautschukteilchen und 50 Gew.-% Naturkautschuk.

Beispiel 3

5

Die folgenden Mischungen wurden in einem Innennässer bei 130°C hergestellt. Zum Schluß wurden Schwefel, Beschleuniger sowie Formaldehydspender (Cohedur H30) auf der Walze bei 50°C zugegeben. Die Mengenangaben beziehen sich auf Gewichtsteile.

	A	B	
BNR/NR Masterbatch (50:50 Gew.-Teile) aus Bsp. I	150	---	
BNR/NR Masterbatch (50:50 Gew.-Teile) aus Bsp. 2	---	200	
Naturkautschuk TSR5 Defo 700	25	---	15
Weichmacher Renopal 450	3	3	
Ozonschutzwachs Antilux L (Rheinchemie)	1,5	1,5	20
Sterarinsäure	3	3	
Zinkoxid	3	3	
Antioxidans Vulkanox 4010 NA (Bayer AG)	1	1	25
Phenol/Formaldehydharz Vulkadur RB (Bayer AG)	5	---	
Schwefel	1,6	1,6	30
N-tert.-Butyl-mercaptopbenzthiazolsulfenamid	1	1	
Vulkacit NZ (Bayer AG)			35
Cohedur H30 (Bayer AG)	0,6	---	
Vulkanisationszeit bei 160°C in Minuten	20	30	40
Zugfestigkeit (MPa)	17,2	8,5	45
Bruchdehnung (%)	588	483	
Spannungswert bei 300 % Dehnung (MPa)	6,1	4,2	
Härte bei 23°C (Shore A)	48	54	50
Rückprallelastizität bei 23°C (%)	50	14	
Rückprallelastizität bei 70°C (%)	69	53	55

Patentansprüche

1. Kautschukmischungen aus mindestens einem Acrylnitril/Butadien-Kautschukgel (A) und mindestens einem doppelbindungshaltigen Kautschuk (B), wobei der Anteil an Acrylnitril/Butadien-Kautschukgel 1 bis 100 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile C=C-doppelbindungshaltigen Kautschuk beträgt, sowie gegebenenfalls weiteren Füllstoffen und Kautschukhilfsmitteln. 60
2. Mischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Acrylnitril/Butadien-Kautschukgel (A) einen Quellungsindex in Toluol von 1 bis 15 besitzt. 65
3. Mischungen nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Acrylnitril/Butadien-Kautschukgel (A) eine Teilchengröße von 5 bis 1000 nm aufweist.
4. Mischungen nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Acrylnitril/Butadien-Kau-

DE 197 01 487 A 1

tschukgel 5 bis 75 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile C=C-doppelbindungsgehaltigen Kautschuk beträgt.
5. Verwendung der Kautschuk-Mischungen nach Anspruch 1 zur Herstellung von Kautschukvulkanisaten.
6. Verwendung der Kautschuk-Mischungen nach Anspruch 1, zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere Reifenlaufflächen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

PTO 08-7995

CC=DE
DATE=19980723
KIND=OLS
PN=19701487

Rubber mixtures containing NBR rubbers
[NBR-Kautschuke enthaltende Kautschukmischungen]

Oberecht, Werner
Scholl, Thomas
Eisele, Ulrich
Jeske, Winfried
Wendling, Peter

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
WASHINGTON, D.C. September 2008
TRANSLATED BY: SCHREIBER TRANSLATION, INC.

PUBLICATION COUNTRY (10): DE

DOCUMENT NUMBER (11): 19701487

DOCUMENT KIND (12): OLS

PUBLICATION DATE (43): 19980723

APPLICATION NUMBER (21): 197 01 487.9

APPLICATION DATE (22): 19970117

INTERNATIONAL CLASSIFICATION (51): C 08 L 9/02

PRIORITY COUNTRY (33):

PRIORITY NUMBER (31):

PRIORITY DATE (32):

INVENTOR(S) (72): Oberecht, Werner
Scholl, Thomas
Eisele, Urlich
Jeske, Winfried
Wendling, Peter

APPLICANT(S) (71): Bayer AG, 51373
Leverkusen, GERMANY

DESIGNATED CONTRACTING STATES (81):

TITLE (54): Rubber mixtures
containing NBR rubbers

FOREIGN TITLE [54A]: NBR-Kautschuke
enthaltende
Kautschukmischungen]

Description

The invention concerns a mixtures of rubbers containing C=C double bonds and acrylonitrile / butadiene rubber gels (NBR gels) as well as vulcanizates manufactured from these materials. The vulcanizates exhibit an unusually high damping at temperatures from -20 to +30° C as well as an unusually low damping at temperatures from 40 to 80° C and are thus especially well suited for manufacturing vehicle low resistance vehicle tire treads that exhibit good stability on wet surfaces.

Existing technical literature describes numerous measures for reducing the rolling resistance of tires. Included among these measures is the use of polychloroprene gels (EP-A 405 216) and polybutadiene gels (DE-A 4 220 563) in tire treads made of rubbers containing C=C double bonds. The disadvantages of using polychloroprene gel are the high price of rubber, the high density of polychloroprene and the ecological downsides to be expected during the recycling of scrap tires on account of the chloric components. While polybutadiene gels as described in DE-A 4 220 563 do not entail these disadvantages, they lower the lower dynamic damping at both low temperatures (-20 to

+20°C) and higher temperatures (40-80°C), which in practice means that the advantages in rolling resistance are accompanied by stability disadvantages on wet surfaces. Sulfur cross-linked rubber gels as described in GB-PS 1 078 400 do not have a reinforcing effect and are thus not suited for the present application.

A recent unexpected discovery showed that rubber vulcanizates containing C=C double bonds and filled with special NBR gels possess high dynamic damping at low temperature and low dynamic damping at higher temperature, resulting in advantages both in rolling resistance and stability on wet driving surfaces. Especially good characteristics are observed when NBR gels are used in rubber mixtures containing polybutadiene rubber.

The object of the invention is to provide mixtures composed of at least one acrylonitrile/butadiene-rubber gel (A) and at least one rubber containing double bonds (B), where the acrylonitrile/butadiene-rubber content gel is 1 to 100 parts by weight, preferably 5 to 75 parts by weight for every 100 parts by weight of rubber containing C=C double bonds, as well as additional fillers and rubber additives if necessary.

Acrylonitrile/butadiene-rubber gels (A) are understood to mean microgels manufactured by cross-linking NBR

acrylonitrile/butadiene-copolymers containing 1 to 80% by weight, preferably 5 to 50% by weight of polymerized acrylonitrile and/or

XNBR acrylonitrile/butadiene-copolymers and graft polymers with additional polar unsaturated monomers such as acrylic acid, methacrylic acid, acrylamide, methacrylamide, N-methoxymethyl methacrylic acid amide, N-acetoxymethyl methacrylic acid amide, dimethyl acrylamide, hydroxyethyl acrylate, hydroxyethyl methacrylate and or styrene containing 1 to 75% by weight of polyermized acrylnitril and 1 to 20% by weight of third polymerized monomers.

The acrylonitrile/butadiene rubber gels have a particle diameter of 5 to 1000 nm, preferably 20-400 nm, (DVN-value according to DIN 53 206) and swelling indices (Q_1) in toluene of 1 to 15, preferably 1 to 10. The swelling index is calculated from the weight of the gel containing the solvent (after being processed in a centrifuge at 20,000 RPM) and the weight of the dry gel.
 $Q_1 = \text{wet weight of the gel} / \text{dry weight of the gel}$.

The swelling index is ascertained for instance by swelling 250 mg of NBR gel in 25 ml toluene in a shaker for 24 hours. The gel is processed in a centrifuge and weighed before then being dried at 70°C until reaching a constant weight, when it is then weighed once again.

The acrylonitrile/butadiene rubber starting products are preferably manufactured using emulsion polymerization. For further information, refer to I. Franta, Elastomers and Rubber Compounding Materials, Elsevier, Amsterdam 1989, page 155-168.

The rubber starting products are cross-linked to form acrylonitrile/butadiene rubber gels in latex state. Cross-linking can be performed during polymerization by continuing polymerization to high conversions or in the monomer feeding process through polymerization at high internal conversions or following the polymerization through post-cross-linking or through the combination of both processes. The products can also be manufactured by means of polymerization in the absence of regulators.

The cross-linking of acrylonitrile/butadiene-rubber can be achieved through copolymerization with cross-linking multi-functional compounds. Preferred multifunctional comonomers are compounds with at least two, preferably 2 to 4, copolymerizable C=C double bonds such as diisopropenylbenzene, divinylbenzene, divinyl ether, divinyl sulfone, diallyl phthalate, triallyl cyanurate, triallyl isocyanurate, 1,2 polybutadiene N1N-m-phenylenmaleinimid and or triallyl trimellitate. The following can also be considered: the acrylate and

methacrylate of polyvalent, preferably divalent to tetravalent, C₂ to C₁₀ alcohols, such as ethylenglykol, propanediol 1.2, butanediol, hexanediol, polyethylenglykol with 2 to 20, preferably 2 to 8 oxyethylene units, neopentyl glycol, bisphenol-A, glycerin, trimethylolpropane, pentaerythritol, sorbitol and unsaturated polyesters composed of aliphatic di- and polyols as well as maleic acid, fumaric acid and/or itaconic acid.

The acrylonitrile/butadiene-rubbers can also be cross-linked in latex form to manufacture NBR rubber gels as a result of post-cross-linking them with cross-linking chemicals. Suitable cross-linking chemicals include, for example organic peroxides such as dicumyl peroxide, t-butylcumyl peroxide, bis-(t-butyl-peroxyisopropyl) benzene, di-t-butyl peroxide, 2.5 dimethylhexan-2.5 dihydroperoxide, 2.5 dimethylhexin-3,2,5-dibenzoyl peroxide, bis-(2,4-dichlorobenzoyl) peroxide, t-butyl perbenzoate, and organic azo compounds such as azo-bis-isobutyronitrile, azo-bis-cyclohexanenitrile, and azo-bis-valerodinitrile as well as dimercapto and polymercapto compounds such as dimercaptoethane, 1,6-dimercaptotetrahexane, 1,3,5-trimercaptotriazine, and mercapto-terminating polysulphide rubbers such as mercapto-terminating reaction products of

bis-chloroethyl formal with sodium or also phenol/formaldehyde resin and formaldehyde donors such as hexamethylene tetraamine. The optimal temperature for post-cross-linking depends naturally on the reactivity of the cross-linking agent and can range from room temperature to approximately 170° C, with increased pressure if necessary. For further information, refer to Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie [Methods in Organic Chemistry], 4th edition, Vol. 14/2, page 848. Peroxides in particular are preferred cross-linking agents.

If necessary, particle enlargement can be performed through agglomeration prior to, during or following post-cross-linking in latex form.

Acrylonitrile/butadiene rubbers created in organic solvents can serve as starting products for manufacturing acrylonitrile/butadiene-rubber gels. In this case, it is advisable to emulsify the rubber solution in water, with the aid of an emulsifying agent if necessary, and then cross-link the thereby yielded emulsion with suitable cross-linking agents prior to or following removal of the organic solvent. The previously mentioned cross-linking agents are suitable cross-linking agents for this purpose.

Preferred rubbers (B) contain double bonds equivalent to iodine values of at least 2, preferably 5 to 470.

Iodine values are generally calculated by adding iodine chloride to acetic acid according to Wijs, DIN 53 241, Part 1. The iodine value defines the iodine quantity in grams, which are chemically bound in 100 g of a substance.

The rubbers (B) generally have Mooney-viscosities ML 1+4/100°C (DIN 53 523) of 10 to 150, preferably 20 to 120.

Both natural rubber and synthetic rubbers constitute preferred rubbers (B). Examples of preferred synthetic rubbers are described in I. Franta's, Elastomers and Rubber Compounding Materials, Elsevier, New York 1989 or in Ullmann's Encyclopedia of Industrial, Vol. A 23, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1993. They include the following among others:

BR--polybutadiene

ABR--butadiene/acrylic acid-C14 alkylester copolymers

IR--polyisoprene

SBR--styrene/butadiene copolymers containing 1 to 60 % by weight, preferably 2 to 50 % by weight, of styrene

XSBR--styrene/butadiene copolymers and graft polymers with acrylic acid, methacrylic acid, acrylonitrile, hydroxyethyl acrylate and/or hydroxyethyl methacrylate containing 2 to 50 % by weight of styrene and 1 to 30 % by weight of polar monomers incorporated by polymerisation

HR--isobutylene/isoprene copolymers

NBR--butadiene/acrylonitrile copolymers containing 5 to 60% by weight, preferably 10 to 50% by weight, of acrylonitrile
HNBR--partially hydrogenated NBR rubber in which up to 98.5% of the double bonds are hydrogenated
EPDM--ethylene/propylene/diene copolymers
as well as mixtures of these rubbers.

The following substances are of interest in the manufacturing of vehicle tires, for example: natural rubber, SBR emulsions as well as SBR rubber solution with a glass transition temperature above -50°C, which, if necessary can be modified with silyl ethers other functional groups, such as described in EP-A 447 066, polybutadiene rubber with high cis-1,4 content (<90%) prepared using Ni, Co, Ti or Nd-based catalysts, and polybutadiene rubber with a vinyl content of 0 to 75% and mixtures made from all of these products.

The inventive rubber mixtures prepared from acrylonitrile/butadiene rubber gel (A) and the rubbers containing double bonds (B) can also contain additional fillers.

Especially suited fillers for manufacturing the inventive rubber mixtures and vulcanizates include the following:

- Carbon blacks: The carbon blacks to be used in this case are prepared by the lamp black, furnace black or channel black processes and have BET surface areas of from 20 to 200 m^2/g , such as, for example, SAF, ISAF, IISAF, HAF, FEF or GPF carbon blacks
- highly dispersed silicas prepared, for example, by precipitating silicate solutions or by flame hydrolysis of silicon halides and having specific surface areas of from 5 to 1000, preferably 20 to 400 m^2/g (BET surface area), and primary particle sizes of from 5 to 400 nm. The silicas may optionally also be present as mixed oxides with other metal oxides, such as aluminium, magnesium, calcium, barium and zinc oxides and titanium oxides.
- synthetic silicates such as aluminium silicate, alkaline earth metal silicates such as magnesium or calcium silicate, having BET surface areas of from 20 to 400 m^2/g and primary particle diameters of from 10 to 400 nm,
- natural silicates such as kaolin, and other naturally occurring silicas,
- metal oxides such as zinc, calcium, magnesium and aluminium oxide,

- metal carbonates such as magnesium, calcium and zinc carbonate,
- metal sulphates such as calcium and barium sulphate,
- metal hydroxides such as aluminium and magnesium hydroxide,
- glass fibres and glass fibre products (mats, extrudates) or glass microbeads
- rubber gels based on polychloroprene and/or polybutadiene and/or styrol/butadiene copolymers having particle sizes of from 5 to 1000 nm.

The fillers listed above can be used on their own or in combination. In an especially preferred embodiment of the method, 10 to 100 parts by weight acrylonitrile/butadiene rubber gel (A), if necessary together with 0.1 to 100 parts by weight of carbon black and/or 0.1 to 100 parts by weight of light-colored fillers, in each for every 100 parts by weight rubber (B) can be used to manufacture the mixtures.

The inventive rubber mixtures can also contain additional rubber additives such as cross-linking agent, reaction accelerators, antioxidants, heat stabilizers, light stabilizers, antiozonants, processing agents,

softeners, tackifiers, blowing agents, dyes, pigments, waxes, extenders, organic acids, retardants, metal oxides as well as filler activators such as triethanolamine, polyethylene glycol, hexanetriol, bis-(triethoxysilylpropyl)-tetrasulfide, which are familiar to the rubber industry.

The rubber additives are employed in the usual quantities, which are dictated by the purpose for which they are intended among other factors. Usual quantities are, for example 0.1 to 50% by weight in relation to rubber (B).

Sulfur, sulfur donors or peroxides can be employed as conventional cross-linking agent. The inventive rubber mixtures can also contain vulcanization accelerators. Examples of suitable vulcanization accelerators are mercaptobenzothiazoles, mercaptobenzothiazole sulphene amides, guanidines, thiurams, dithiocarbamates, thioureas and thiocarbonates. The vulcanization accelerators and sulfur or peroxide are employed in quantities ranging from 0.1 to 10% by weight, preferably 0.1 to 5% by weight in relation to rubber (B).

The inventive rubber mixtures can be vulcanized at temperatures ranging from 100 to 200°C, preferably 130 to 180° C, if necessary at a pressure of 10 to 200 bar.

The inventive rubber mixtures prepared from acrylonitrile/butadiene-rubber gel (A) and the rubbers containing C=C double bonds (B) can be manufactured using various methods. For instance, mixing the solid individual components is naturally an option. Equipment suited for this purpose includes, for example, rolls, internal mixers or mixing extruders. It is also possible to mix them by combining the lattices of the acrylonitrile/butadiene-rubber gels with the lattices of the non-cross-linked rubbers. The inventive mixtures prepared in this manner can be isolated using the typical methods, i.e. evaporation, precipitation or freeze coagulation (see U.S. Patent No. 2,187,146). The inventive mixtures can be acquired directly as rubber/filler formulae by mixing the fillers into the latex mixtures and then subsequently working them up.

The rubber mixtures prepared from acrylonitrile/butadiene rubber gel (A) and the rubbers containing double bonds (B) can be further mixed with additional fillers as well as any necessary rubber additives in conventional mixing equipment such as rolls,

inner mixers and mixing extruders. The preferred mixing temperatures range between 50 to 180°C.

The inventive rubber vulcanizates are suited for manufacturing molds, e.g. for manufacturing cable insulation sheaths, hoses, drive belts, conveyor belts, roller coverings, tires, particularly tire treads, shoe soles, sealing rings and damping elements.

Examples

Example 1

(a) Preparing the rubber gel

10,000 g of an non-cross-linked copolymer latex consisting of 28% by weight of acrylonitrile and 72% by weight of butadiene with a solid content of 26.24% by weight, corresponding to 2.624 kg solid rubber, are placed in an autoclave. At 60°C, 52.48 g dicumyl peroxide is added and is stirred under a nitrogen atmosphere initially at 60°C for two hours and then at 150°C for 45 minutes. After the mixture has cooled off, it is filtered through a filter cloth (pore size 0.2 mm). The latex yielded from the cross-linked NRB rubber has a solid content of 26.2% by weight and an average particle size of 120 nm (DNV). The swelling index is 7.

(b) Mixing the cross-linked NBR rubber with non-cross-linked natural rubber

5.725 kg (1500 g solid) of the rubber latex treated in this manner was then introduced into a mixture of 5 kg natural rubber latex with a solid content of 30% by weight (1500 g solid), 300 g of a 6% aqueous resin soap solution (Dresinate 731, manufacturer: Hercules) and 150 g of a 10% aqueous dispersion of the antioxidant Vulkanox 4020 (manufacturer: Bayer AG).

The resulting latex mixture contains cross-linked rubber and natural rubber at a 1:1 weight ration.

(c) Coagulation of the latex

To precipitate 3 kg of rubber mixture a quantity of 8.78 kg of the latex mixture yielded in process step (b) was added to a solution of 225 g NaCl, 40.8 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - 18\text{H}_2\text{O}$, 4.5 g gelatin in 30 l of water at a temperature of 65°C, while a pH of 4 was maintained through the addition of a 10% H_2SO_4 solution. The product was thoroughly washed with water and dried for two days at 70°C under a vacuum.

A master batch consisting of 50% by weight of cross-linked NBR-rubber particles and 50% by weight of natural rubber is yielded.

Example 2

(a) Preparing rubber gel

A quantity of 31,847 g of a non-cross-linked copolymer latex consisting of 10 % by weight of acrylonitrile, 30% by weight of styrene and 60% by weight butadiene with a solid content of 23.55% by weight corresponding to 7.5 kg of solid rubber were placed in an autoclave. A quantity of 225 g dicumyl peroxide was added at a temperature of 60°C and stirred for two hours at 60°C under a nitrogen atmosphere. Afterwards the mixture was stirred for 45 minutes at 150°C. Following the cooling phase, the mixture was then filtered through a filter cloth (pore size 0.2 mm). The solid content was 23.6%, average particle size 44 nm (DVN) and swelling index of the rubber particles 6.

(b) The mixing of the NBR gel and natural rubber in latex form and

(c) the coagulation of the latex were performed using the methods reflected in Example 1(b) and (c).

A master batch consisting of 50% by weight of cross-linked NBR rubber particles and 50% by weight of natural rubber was yielded.

Example 3

The following mixtures were prepared in an internal mixer at 130°C. Afterwards, sulfur, accelerator and formaldehyde donor (Cohedur H30) were added to the roll at 50°C. The quantities added are expressed as parts by weight.

A B

BNR/NR master batch (50:50% by weight) from example 1	150	---
BNR/NR master batch (50:50% by weight) from example 2	---	200
Natural rubber TSR5 Defo 700	25	---
Softener Renopal 450	3	3
Antiozonant wax Antilux L (Rheinchemie)	1.5	1.5
Stearic acid	3	3
Zinc oxide	3	3
Antioxidant Vulkanox 4010 NA (Bayer AG)	1	1
Phenol/formaldehyde resin Vulkadur RB (Bayer AG)	5	---
 Sulfur	1.6	1.6
N-tert-butyl-mercaptopbenzthiazole sulfenamide	1	1
Vulkacit NZ (Bayer AG)		
Cohedur H30 (Bayer AG)	0.6	---
 Vulcanization time at 160°C in minutes	20	30
 Tensile strength (MPa)	17.2	8.5
Elongation at break (%)	588	483
Tension at 300% expansion (MPa)	6.1	4.2
Hardness at 23°C (Shore A)	48	54
Elasticity at 23°C (%)	50	14
Elasticity at 70°C (%)	69	53

Claims

1. Rubber mixtures prepared from at least one acrylonitrile/butadiene rubber gel (A) and at least one rubber containing double bonds (B), where the acrylonitrile/butadiene rubber gel content ranges from 1 to 100 parts by weight for every 100 parts by weight of rubber containing C=C double bonds as well as optional fillers and rubber additives.
2. Mixtures as claimed in Claim 1, characterized by the fact that the acrylonitrile/butadiene rubber gel (A) has a

swelling index in toluene from 1 to 15.

3. Mixtures as claimed in Claims 1 and 2, characterized by the fact that acrylonitrile/butadiene rubber gel (A) has a particle size from 5 to 1,000 nm.

4. Mixtures as claimed in Claims 1 through 3, characterized by the fact that the acrylonitrile/butadiene rubber gel content is 5 to 75 parts per weight for every 100 parts per weight of rubber containing C=C double bonds.

5. Use of rubber mixtures as claimed in Claim 1 for manufacturing rubber vulcanizates.

6. Use of rubber mixtures as claimed in Claim 1 for manufacturing molds, in particular tire treads.